

氏 名	藤 本 澄 夫 ぶじ もと すみ お
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	論 工 博 第 192 号
学位授与の日付	昭 和 43 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学位論文題目	Polycycloaddition of Terephthalonitrile Oxide (テレフタロニトリル オキサイドの環状重附加)

論文調査委員 (主 査) 教 授 堀 尾 正 雄 教 授 岡 村 誠 三 教 授 小 野 木 重 治

論 文 内 容 の 要 旨

この論文は、1, 3- 双極子環状重附加により、ヘテロ五員環をつくりながら分子を成長させて行く新しい重合方法と、それによって得られる耐熱性高分子の構造と物性とを取り扱ったもので、12節からなっている。

第1節は緒言で、著者は、近年体系づけられた1, 3- 双極子附加反応がいまだ高分子の生成に応用されていないことに着目し、これによって高分子合成の新しい道を開く可能性を見出し、それを実際に立証したことを記している。

第2節において著者は、1, 3- 双極子のうちで、反応性の強いニトリルオキサイドを用いることが高分子生成に最も有利であると考え、ニトリルオキサイドの1, 3- 双極子附加反応に関する従来の文献を系統的に整理し、ニトリルオキサイドと附加反応を起こしうる種々の官能基との間の反応について論じている。この考察は、ニトリルオキサイドから生成する高分子の化学構造を解明するための基礎となる。

第3節では、ニトリルオキサイドの重附加反応によって高分子を生成する方法として、(a)二官能のニトリルオキサイドと二官能の不飽和化合物との重附加、(d)ジニトリルオキサイドの単独重附加、および(c)一分子内に一個のニトリルオキサイドと一個の不飽和結合とをもつ化合物の重附加の三様の反応が可能であることが述べられ、それらの場合に生成するヘテロ五員環ならびに高分子に種々の異性体が生成する可能性が論じられている。

この研究は、二官能のテレフタロニトリルオキサイドの重附加によって高分子をつくることを目的としているが、高分子が研究対象となる場合、反応条件の探索ならびに生成物の構造の解明が困難となるので、著者は第4節において、まず一官能のベンゾニトリルオキサイドを合成し、その二量体化の条件を研究し、合せて二量体の構造を研究した結果を記している。二量体を得る最もすぐれた方法として、著者はベンゾヒドロオキサミルクロライドを有機溶媒中でトリエチルアミンにて脱塩酸してベンゾニトリルオキサイドをつくり、これを加熱して二量体化することを提唱している。この方法によれば、ほとんど理論

的収率にて二量体が得られることと、生成する五員環が対照構造をもつフロキサン (Furoxan) であることが赤外線吸収スペクトル (以下 IR スペクトル) 等より立証されている。

1, 3- 双極子附加反応が高分子の生成に応用されなかった理由は、二官能のニトリルオキシドを合成する過程において重合あるいは転位をおこし、これが純粋に単離されなかったことによる。著者は第5節において、二官能のテレフタロニトリルオキシド (以下 TNO) を第4節に述べた方法にならい、テレフタロジヒドロオキサミルクロライドを11種類の有機溶剤中でトリエチルアミンで脱塩酸する方法と、水溶液中で水酸化ナトリウムで脱塩酸する方法とによって合成することに成功したことを記している。その中で最も結晶性の高いものは、メタノール溶液中で脱塩酸を行なったときに得られ、その融点は157°Cである。これに対して、水溶液中で水酸化ナトリウムで脱塩酸して得られる生成物の融点は130°Cである。生成物の安定性は結晶性に依存し、結晶性の高いものほど融点が高く、安定性も大きい。結晶性の高いものは明瞭なX線回折像を示す。著者はそれを解析して、 $a=11.33\text{\AA}$, $b=6.95\text{\AA}$, $c=4.63\text{\AA}$ および $\beta=104^\circ$ の格子定数をもつ単斜晶系の単位格子を仮定している。このX線回折の解析結果は、固相重合反応と生成物の構造を解明する上に重要な鍵となることが述べられている。一方融点の低いものは非晶性であって、常温においても部分的に重合する。TNO は溶液中では常温においても重合し、理論値よりも高い分子量を与える。

第6節では、TNO の単独重合について述べている。TNO の DMF 溶液を20°C にて20時間保持し、メタノールを添加すると重合物が沈殿する。IR スペクトルはニトリルオキシドに基づく吸収を全く示さず、その代りに $C=N$ の伸縮振動の強いピークを示し、完全に重合したことを示す。重合体は空気中では 250°C までは安定である。第4節に示したベンゾニトリルオキシドの二量体化の研究に照して、この重合体は、1, 4-ベンゼンとフロキサンが交互に連結した構造をもつものと推定される。

TNO は固相においても重合する。結晶性の高いものは、65°C 以下では安定であるが、閉管中 100°C で24時間加熱すると、多少着色するが完全に重合体となり、 $C=N \rightarrow O$ に基づく IR 吸収は消滅し、 $C=N$ 吸収が強く現われる。元素分析結果は溶液中で重合したものと変らないが、IR スペクトルは溶液中で重合したもののそれと細部において異なる。熱安定性は溶液中重合体よりも悪く、220°C において強く着色し、約250°C で溶融する。

この結果は、液相重合体と固相重合体とが異なる構造をもつことを示唆する。溶液中では $C=N \rightarrow O$ 基が自由に配向できるので、ベンゾニトリルオキシドの二量体化の場合と同様にフロキサン環が生成するように反応が進む。これに反して結晶内では、分子配置の規則性のために、 $C=N \rightarrow O$ 間の反応に制限が加えられる。著者は TNO 結晶のX線回折像を精密に解析し、結晶内における分子の配置と配向とを推定し、それに基づいて隣接分子の窒素原子間距離を算定している。隣接する窒素原子間距離には9種類あるが、最も近いものは逆並行に置かれたニトリルオキシド基間におけるものでその値は 3.56Å である。これに反して、フロキサン環をつくるに必要な並行配置のニトリルオキシド基間の窒素原子間距離は最小のものでも 4.63Å である。またフロキサン環をつくるためには TNO 分子軸がそれぞれ 36° 傾斜せねばならない。一方逆並行のニトリルオキシド基間でオキサゾキシム (Oxazoxime) 環をつくる場合の TNO 分子軸の傾斜は18°である。いずれの点からみても、結晶内では立体的条件のためにフロキサン環よ

りもオキサゾオキシム環を生成し易いと推定される。フロキサンに比べてオキサゾオキシムが耐熱性に乏しい事実を考慮すれば、固相重合体が熱安定性に劣ることが説明される。IR スペクトルの相違も構造の相違を反映しているものと考えられる。この事実は、結晶内では立体障害のために、溶液中における場合と異なった化学構造をもつ重合体が生成することを示すもので、高分子合成における珍しい事例であるとともに、ニトリルオキサイド間でオキサゾオキシムを生成するという新しい知見を加えている。

第7節では、共重合体をつくる予備段階として TNO と一官能の親双極子の性質をもつ化合物との反応ならびにその生成物の化学構造について研究した結果を記している。

第8節では、親双極子基をもつ二官能分子と TNO からなる共重合体の生成重合体の構造および物性が述べられている。TNO と 1, 4- ジエチルベンゼンの当量混合溶液 (溶剤ベンゼン) を常温に放置すると、重合が進行し20時間で完了する。重合体は有機溶剤には溶解しない。濃硫酸中で長く振盪することにより少量溶解する。溶液の粘度は極めて高く、分子が剛直であることを物語る。IR スペクトルならびに第7節の研究結果から、この重合体は、1, 4-ベンゼンとイソキサゾール (Isoxazole) が交互に連結してできていることが推定される。この重合体の耐熱性は大きく、不活性ガス中では500°C に加熱しても変化しない。空気中では 400°C で着色する。DTA によると酸化反応は350°C 付近から起こりはじめるものと推定される。

TNO とテレフタルニトリルのベンゼン中の当量混合溶液内にて重合は常温において進行し、不溶性の重合体を生成する。その IR スペクトルと第7節の研究結果とを参照すると、この高分子の骨格は、1, 4-ベンゼンと1, 2, 4- オキサジアゾール (アゾオキシム, Azoxime) の交互配置によってできていることが推定される。重合度の高いものが得られなかったが、この高分子は280°C 以下では安定であると述べられている。

TNO とシクロペンタジェンの当量混合溶液からは、1, 4-ベンゼンとシクロペンタン-イソキサゾリンの交互結合よりなると考えられる高分子が生成する。このものは 230°C で分解する。TNO とベンゾキノンの当量混合溶液からは、イソキサゾリン (Isoxazoline) 環をもつ高分子が得られる。融点は250°C である。

TNO のクロロフォルム溶液にアレンを導入すると重合物が沈殿する。IR スペクトルと第7節の研究結果を参照すると、この生成物は、1, 4-ベンゼンと5, 5'-スピロ炭素で連結されたジイソキサゾリンが交互に結合した高分子であると推定される。融点は270°C である。

第9節では、上記一連の研究は、1, 3- 双極子附加反応を重合に応用した最初の研究である旨が述べられるとともに、その後これについて行なわれつつある内外の研究結果の説明がなされている。

第10節は、実験に関する記述である。

第11節は、IR スペクトルのチャートを示し、第12節には文献を記載している。

論文審査の結果の要旨

この論文は、1, 3- 双極子環状重附加により、ヘテロ五員環をつくりつつ分子を成長させて行く新しい重合方法と、それによって得られる多環性の耐熱性高分子の構造と物性に関する研究について述べて

いる。1, 3- 双極子として著者は、反応性の強いニトリルオキサイドを選び、これと種々の不飽和化合物との反応を系統的に調査している。この方法で得られる多環性の重合体の多くは溶剤に溶解せず、耐熱性を有し、反応の機構ならびに生成物の化学構造を研究するうえに困難を生ずるので、著者はまず一官能のベンゾニトリルオキサイドを合成し、その反応について研究している。1, 3- 双極子附加反応のうちで重要なものの一つはニトリルオキサイド同志の反応である。この反応を解明するために、著者はベンゾニトリルオキサイドの二量体をつくり、その構造を調べ、ニトリルオキサイド同志が附加するときはフロキサン環が生成することを明らかにしている。これは後に述べるテレフタロニトリルオキサイドの単独重合体の構造を考察する際に重要な指針となる。

従来、1, 3- 双極子附加が高重合に応用されなかった理由は、二官能のニトリルオキサイドが合成されなかったことに基づく。著者は、さきにベンゾニトリルオキサイドを合成する際に見出した方法によって、はじめて二官能のテレフタロニトリルオキサイド（以下 TNO）を合成し、これを高分子合成に応用した。TNO は反応性が強く、溶液中では常温においても重合する。前述のベンゾニトリルオキサイドの二量体と比較することにより、この高分子は、1, 4- ベンゼンとフロキサンが交互に結合したものであることが立証された。この重合体は空気中では 250°C までは安定である。

TNO は固相においても重合する。著者は、結晶性の高いTNOを合成することに成功し、これを 100°C に加熱することにより、固体のままで完全に重合することを見出した。しかしこの重合体は、溶液から得られたものに比べて耐熱性が著しく悪く、異なった IR スペクトルを示す。著者は、TNO の X線回折像を解析して、結晶内の分子の配置と配向を推定し、それに基づいて隣接分子の窒素原子間距離を算定し、逆並行に配置されたニトリルオキサイド基の窒素原子間距離の最小値が、並行に配置されたニトリルオキサイド基の窒素原子間距離の最小値よりも小さいので、附加反応は、並行に配置されたニトリルオキサイド基間には起こり難く、逆並行に配置されたニトリルオキサイド基間に起こり易いと推論している。すなわち結晶内では、並行配置のフロキサン環をつくることができず、逆並行配置のオキサゾオキシム環をつくることとなる。またそれぞれの環をつくるに必要な分子軸の回転の角度の計算結果からも同じ結論が得られる。このことは、結晶内での立体的条件のために、溶液中における場合と異なる化学構造をもつ重合体を生成することを示すもので、高分子化学的にみて非常に興味深い事例であるとともに、ニトリルオキサイド同志の附加によってオキサゾオキシム環をつくるという新しい知見を加えている。

TNO は種々の二官能の不飽和化合物と共重合体をつくるが、その構造を知るために、著者は TNO と一官能の不飽和化合物とを反応させてビス環状附加物をつくり、高分子の基本単位の構造をあらかじめ明らかにしたのち共重合体を製造する研究を行なっている。共重合体の一つとして、著者は TNO と 1, 4- ジエチルベンゼンの当量混合溶液から重合体をつくっている。このものの構造は、それに対応するビス附加物の構造に照し、1, 4- ベンゼンとイソキサゾールが交互に結合したものと考えられる。この物質は不活性ガス中では 500°C に加熱しても変化しない。空気中では 400°C ではじめて変色する。示差熱分析によれば 350°C までは酸化の兆候は認められない。これは有機化合物としては最も耐熱性の大きいものの一つに数えられる。TNO とテレフタロニトリルの当量混合溶液からは、1, 4- ベンゼンとアゾオキシムが交互に結合した高分子が得られる。これは 280°C までは安定である。TNO とシクロペンタジ

エンからは、1, 4-ベンゼンとシクロペンタン-イソキサゾリンが交互に配置した高分子が得られる。このものは230°で分解する。TNO とベンゾキノンの当量混合溶液から、イソキサゾリン環をもつ高分子が生成する。融点は250°Cである。TNO とアレンとの反応により、1, 4-ベンゼンとジイソキサゾリンからなる高分子が得られ、その融点は270°Cである。

この研究は、近年ようやく体系づけられた1, 3- 双極子附加反応を、はじめて高分子の合成に導入して新しい重合方法を開拓し、それによって環の間に原子を介在しない多環性の耐熱性高分子を製造する新しい方法を生みだし、最近ますます発展しつつあるこの技術の先導的役割を演ずるとともに、高分子構造および物性の研究にも貢献するところが大きい。

したがって、この論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。